I. Über das Oxim des Bromacetophenons
II. Über die Einwirkung von Aldehyden auf Thiosemicarbazide

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität
zu Erlangen

vorgelegt von

Willi Renner
aus Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 8. März 1930

Erlangen

Druck der Buch- und Akzidenzdruckerei Höfer & Limmert
1930.

30:186

Dekan: Univ.-Prof. Dr. R. Pummerer.

Referent: Geh. Rat Univ.-Prof. Dr. M. Busch.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsübersicht.

I. Teil.

Über das Oxim des Bromacetophenons.

1. Verhalten des Bromids gegen verschiedene Aminbasen.
2. Verhalten des Bromids gegen Alkalisulfid und Alkalihydrosulfid.
3. Verhalten des Bromids gegen K_2CO_3.
4. Verhalten des Bromids bei der Reduktion.

II. Teil.

Über die Einwirkung von Aldehyden auf Thiosemicarbazide.

1. 1,4-Diphenylthiosemicarbazid + Acetaldehyd.
2. Thiosemicarbazid + Benzaldehyd.
3. 4-Phenylthiosemicarbazid + Benzaldehyd.

I. Teil.
Über das Oxim des Bromacetophenons.

Theoretischer Teil.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Oxime des Phenacylhydrazins C_6H_5-CO-CH_2-NH—NH_2 und seiner Derivate nicht leicht zu erhalten sind, habe ich diese Oxime, ausgehend vom Bromacetophenonoxim, zu gewinnen versucht. Diese Oxime bieten heute ein besonderes Interesse, da in neuerer Zeit die Frage der Oxim-Isomerie durch Theodora P. Raikowa[1]) wieder aufgerollt worden ist. Raikowa vertritt die Anschauung, daß alle Ketoxime, deren Carbonylkohlenstoff unmittelbar mit einer Methyl- oder Methylengruppe verbunden ist, nur in einer Form existieren und zwar in der des Oxamins

$$\begin{array}{c} R-C=CH- \\ | \\ NHOH \end{array}$$

die als „Pseudoxim" bezeichnet wird. Durch Untersuchungen von Meisenheimer, Senn und P. Zimmermann[2]), ferner Meisenheimer und U. v. Kummer[3]), sowie von Busch und Kämmerer im hiesigen Institut ist aber festgestellt worden, daß auch die in Frage stehenden Ketoxime entgegen der Behauptung von Raikowa in 2 Formen existieren können und Busch und Kämmerer haben weiterhin den Beweis erbracht, daß, wenigstens bei den Phenacylamin-Oximen, die beiden Isomeren die syn-Methyl- und die Pseudoximform

$$\begin{array}{c} C_6H_5\cdot C-CH_2\cdot NHR \\ \| \\ NOH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5\cdot C=CH\cdot NHR \\ | \\ NHOH \end{array}$$

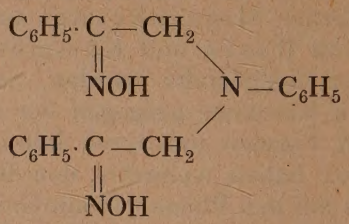
1) B. 62, 1626.
2) B. 60, 1736.
3) C 1926, Ia 1992.

besitzen. Aus diesem Befund erwächst die Aufgabe festzustellen, welche Momente für die Einstellung der Molekel in die eine oder andere Form maßgebend sind, d. h. welche Substituenten in der Methylengruppe die Umlagerung nach der einen oder anderen Richtung begünstigen.

Das Verhalten des Bromacetophenonoxims ist insofern bemerkenswert, als es zeigt, daß durch den Eintritt der Oximgruppe die Reaktionsfähigkeit des Bromids ganz erheblich gesteigert erscheint. Bromacetophenon reagiert mit Ammoniak innerhalb eines Tages unter Bildung von Phenacylamin, das dann weiter zu 2,5-Diphenylpyrazin umgesetzt wird[4]). Anders das Oxim des Phenacylbromids, das augenblicklich die drei Wasserstoffatome des Ammoniaks angreift. Das hierbei entstehende Trioximido-triphenacylamin wurde von Korten und Scholl[5]) untersucht.

Ich habe nun die Einwirkung des Bromacetophenonoxims zunächst gegen Amminbasen verfolgt und die Reaktionsprodukte eingehender studiert.

Anilin verhält sich dem Bromid gegenüber ähnlich wie Ammoniak. Die Reaktion verläuft nur träger wie dort. Nach 5—6 stündigem Stehen war die Umsetzung beendet. Die Untersuchung hat gezeigt, daß auch hier die beiden noch vorhandenen Wasserstoffatome durch den Phenacyloximrest ersetzt werden und das entstandene Produkt Diphenacyloximanilin



sein muß. Die erhöhte Reaktionsfähigkeit des oximierten Bromids tritt auch hier wieder hervor im Gegensatz zum gewöhnlichen Bromacetophenon, das mit Anilin das einfach substituierte Phenacylanilin

4) Staedel und Kleinschmidt, B. 13, 836.
5) B. 34. 1901.

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$$

bildet.

Bei der Einwirkung von Phenacyloximbromid auf Phenylhydrazin fand ich, daß hier das Bromid nur einmal und zwar am α-ständigen Wasserstoff eingreift:

$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CH_2 \cdot Br + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CH_2 \diagdown N \cdot NH_2 \diagup C_6H_5$$

Die Leichtigkeit, mit der dieses Produkt mit Benzaldehyd in Reaktion tritt, ließ vermuten, daß es von asymetrischer Struktur ist. Doch konnte dies nicht beweisend für seine Konstitution sein, da solch symmetrisch angeordnete Hydrazine mit Benzaldehyd Ringkondensationen eingehen können. Es kamen also hier zwei Möglichkeiten in Betracht:

I.
$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CH_2 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{N} - NH_2 + C_6H_5 \cdot CHO =$$

$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CH_2 \cdot \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{N} - N = CH \cdot C_6H_5 + H_2O$$

II.
$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot CHO =$$

$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{N - O - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}}{\|}}{C} - CH_2 - N - NH \cdot C_6H_5 + H_2O$$

Die aus I resultierende Verbindung müßte in Lauge löslich sein, während dies bei II nicht der Fall sein dürfte. Tatsächlich löst sich die Benzalverbindung, wenn auch nicht besonders leicht in Lauge. Andererseits sollte II ein Nitrosamin bilden, I dagegen nicht. Ein nach dieser Richtung hin unternommener Versuch zeigte, daß das Hydrazon mit salpetriger Säure nicht reagiert.

Ferner haben Untersuchungen von Busch und Kämmerer im hiesigen Institut gelehrt, daß derartige Oxdiazine unter Einwirkung von alkoholischem Kali außerordentlich leicht einem tiefgreifenden Zerfall unterliegen,

der sofort an der Abspaltung von NH_3 zu erkennen ist. Das hier zu untersuchende Kondensationsprodukt hat diese Eigenschaft nicht. Dieses Verhalten der Benzalverbindung zeigt, daß ein Hydrazon von der Konstitution I

$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CH_2 N - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{N} = CH \cdot C_6H_5$$

entstanden sein muß.

Auch das Ergebnis der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Hydrazin ist nur mit seiner asymmetrischen Anordnung in Einklang zu bringen. Der positive Ausfall der Liebermannschen Reaktion und die Löslichkeit des angefallenen Produktes in verdünnter Lauge zeigt einerseits, daß ein Nitrosamin vorliegt, andererseits, daß die Oximgruppe in dem Molekül erhalten geblieben ist. Das Nitrosamin ist in bekannter Weise analog wie bei anderen sekundären asymmetrischen Hydrazinen entstanden:

$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CH_2 \cdot \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{N} - NH_2 + 2HNO_2 =$$

$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CH_2 \cdot \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{N} - NO + N_2O + 2H_2O$$

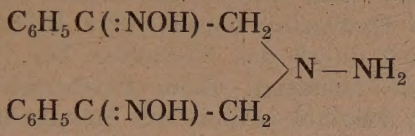
Wenn diese Formel der Wirklichkeit entspricht, so muß durch Reduktion wieder das ursprüngliche Hydrazin:

$$C_6H_5C - CH_2 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{N} - NH_2$$
$$\underset{\underset{NOH}{\|}}{}$$

zu erhalten sein. Die aus diesem Grunde mit Zinkstaub und Eisessig angestellte Reduktion hatte das erwartete Ergebnis, das Reduktionsprodukt war Phenylphenacyloximhydrazin.

Wir haben also hier wieder ein typisches Beispiel für die Tatsache, daß entgegen früherer Anschauung die Arylhydrazine bei der Alkylierung mittels Halogenalkyl das Alkyl am α-Stickstoff aufnehmen.

Von besonderem Interesse erschien das Verhalten des Oximbromids gegen Hydrazinhydrat, nachdem Bromacetophenon hier nur zum monoalkylierten Derivat, dem Phenacylhydrazin geführt hat[6]). Bei der Verfolgung dieser Reaktion hat sich gezeigt, daß zwei Moleküle des Bromacetophenonoxims mit einem Hydrazin reagieren, unter Bildung von Diphenacyldioxim-hydrazin

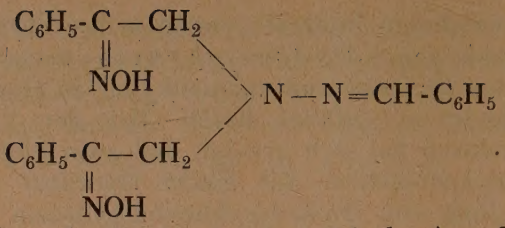


Es muß bei niederer Temperatur gearbeitet werden, da schon bei Zimmertemperatur starke Verschmierungen des Reaktionsproduktes auftreten. Bei entsprechender Vorsicht konnte ich bis zu 72% Ausbeute an Rohprodukt bekommen. Wie sich beim Umkristallisieren der erhaltenen Substanz zeigte, besteht sie aus zwei verschiedenen Verbindungen. Die eine kristallisiert in farblosen Drusen und schmilzt bei 132°. Der andere, weit geringere Teil der Ausbeute kam in derben, ebenfalls farblosen Nadeln aus der Mutterlauge des niederschmelzenden Produktes und zeigte den Scmelzpunkt 155,5°. Die übereinstimmenden Analysen beider Verbindungen ließen auf Isomerie schließen. Der Mischschmelzpunkt liegt zwischen den Schmelzpunkten beider Substanzen, was weiterhin für das Vorliegen isomerer Körper sprach. Tatsächlich läßt sich auch die bei 132° schmelzende Verbindung durch einstündiges Kochen in Alkohol in die bei 155,5° schmelzende überführen. Was die Natur dieser Isomeren betrifft, so hat sich gezeigt, daß hier keine Stereoisomerie sondern Desmotropie vorliegt. Auf diesen Punkt komme ich Seite 18 noch einmal zurück.

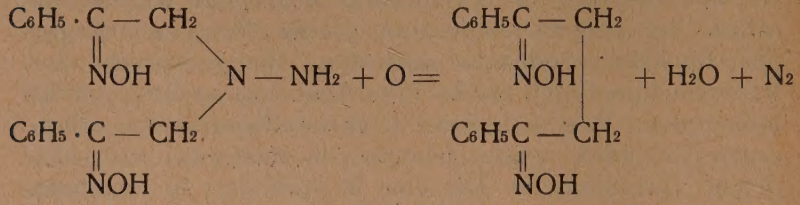
Die Benzalverbindungen beider Isomeren erwiesen sich als identisch. Die Kondensation mit Benzaldehyd tritt schon bei Zimmertemperatur ein unter Bildung des nachfolgenden Hydrazons:

---

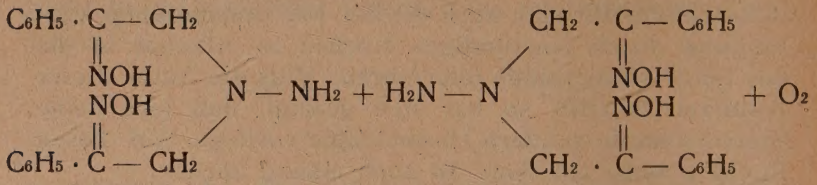
6) Busch und Foerst, Journ. f. pr. Ch. 119, 287.



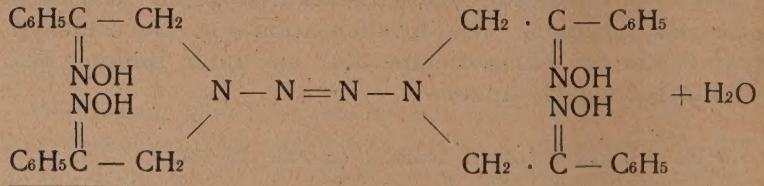
Diese Formel setzt eine asymmetrische Anordnung des dargestellten Hydrazins voraus. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch das Verhalten des Hydrazins bei der Oxydation bestätigt. Beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd in Alkohol verliert der Körper den Stickstoff des Hydrazins und geht in das Diphenacyloxim über:



Dieser Körper wurde schon von Kapf und Paal[7]) aus Diphenacyl und Hydroxylamin dargestellt und zeigt die gleichen Eigenschaften wie der von mir gefundene. Noch besser wird die Konstitution des Diphenacyloximhydrazins klargelegt durch die Oxydation mit Eisenchlorid. Da hier unter Eiskühlung gearbeitet werden kann, läßt sich die Abspaltung des Stickstoffes vermeiden. Es treten zwei Moleküle zusammen:

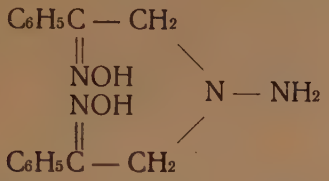


und bilden das Tetraphenacyloximtetrazen.



7) B. 21, 3057.

Die Ergebnisse der Oxydation geben über die Konstitution des Diphenacyloximhydrazins unzweideutigen Aufschluß, es kann in ihm nur die asymmetrische Verbindung



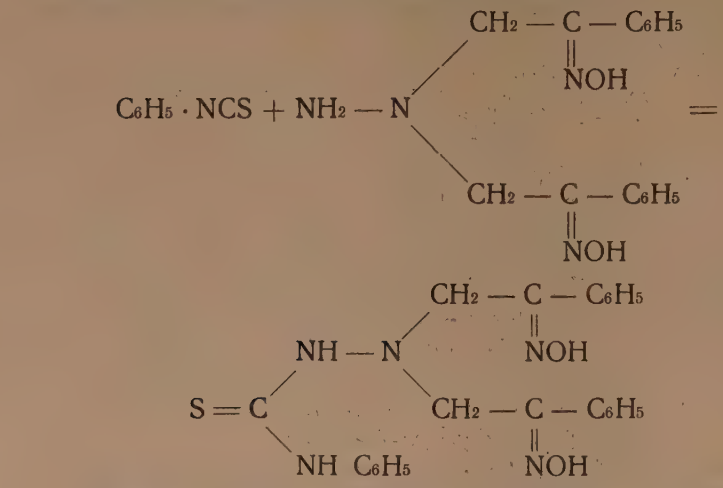
vorliegen. Phenacyloximbromid reagiert also mit Hydrazinhydrat analog dem Benzylchlorid, nach Busch und Weiß[8]), das ebenfalls as-Dibenzylhydrazin bildet.

Beim Erwärmen des Diphenacyloximhydrazins mit 10% Schwefelsäure tritt eine tiefgehende Spaltung ein. Die Reaktionsflüssigkeit riecht stark nach Acetophenon. Von den beiden isolierten Verbindungen war die Ausbeute eines bei 143,5° schmelzenden Produktes so gering, daß von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen werden mußte. Auch die zweite Verbindung wurde nur in geringer Menge erhalten. Ihre Unlöslichkeit in Lauge einerseits, ihre Unfähigkeit mit Benzaldehyd zu reagieren andererseits deuten darauf hin, daß die Oximgruppen, wie auch die NH_2-Gruppe des Hydrazins nicht mehr vorhanden sind. Die Analyse, sowie die chemischen Eigenschaften zeigen, daß in diesem Produkt das von Staedel und Rügheimer[9]) Staedel und Kleinschmidt[10]) und auch von Mayer[11]) beschriebene 2,5-Diphenylpyrazin:

vorliegt. Wie seine Bildung in unserem Falle zustandekommt, ist nicht ohne weiteres zu erklären. Es muß zunächst eine tiefgehende Spaltung des Diphenacyloximhydrazins eingetreten sein und aus den Spaltungsprodukten scheint sich dann erst das Pyrazin gebildet zu haben.

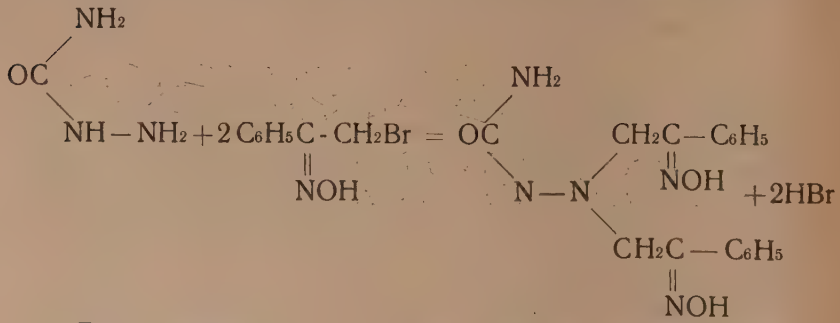
8) B. 33, 2701.
9) B. 9, 563.
10) B. 13, 836.
11) B. 21, 1278.

Mit Phenylsenfoel reagiert das Diphenacyloxim-hydrazin in bekannter Weise und bildet:



1,1-Dioximido-diphenacyl-4-phenyl-thiosemicarbazid. Merkwürdigerweise treten bei dieser Verbindung keine Ringkondensationen auf, die hier nach dem Aufbau des Moleküls zu erwarten waren. Sie löst sich in verdünnten Säuren und Laugen und kann unverändert aus diesen Lösungen wiedergewonnen werden.

Ähnlich wie mit Hydrazinhydrat reagiert Bromacetophenonoxim auch mit Semicarbazid. Es werden auch hier zwei Wasserstoffatome des Hydrazinstickstoffes durch den Phenacyloximrest ersetzt unter Bildung von 1,1-Diphenacyloximsemicarbazid nach der Gleichung:



Es ist ebenfalls in verdünnten Laugen und verdünnten Säuren unverändert löslich und zeigt nicht die Eigen-

schaft, wie die Erfahrung an ähnlichen Verbindungen gelehrt hat, Ringschlüsse einzugehen. Seine Zersetzung beim Erhitzen bis zu seinem Schmelzpunkt 225° ist so tiefgehend, daß aus der zurückbleibenden schwarzen Masse kein einheitliches Produkt mehr zu gewinnen ist.

Alle bisher besprochenen Versuche haben gezeigt, daß man auf diesem Wege viel leichter zu den oximierten Phenacylverbindungen der betreffenden Aminbasen gelangen kann als durch Oximierung der Phenacylaminbasen selbst. Ich möchte hier nur an die erhebliche Empfindlichkeit des Phenacylhydrazins erinnern.

Doch zeigt sich die gesteigerte Reaktionsfähigkeit des Halogens im Phenacyloximbromid nicht allein gegen Amminbasen. Kaliumkarbonat setzt sich mit ihm innerhalb ganz kurzer Zeit um. Es war aber hier immer nur ein gelbes Öl zu bekommen, was die Aufklärung des Reaktionsverlaufes sehr erschwerte. Aus diesem Grunde habe ich das p-Bromphenacylbromidoxim verwendet, das besser kristallisierende Produkte zu liefern versprach.

Die Reaktion des p-Brom-phenacyloximbromids mit K_2CO_3 tritt sofort unter Erwärmung ein. Das gelbe, schwer lösliche Pulver, das als erstes Produkt gewonnen wurde, kristallisiert aus Dioxan in feinen Nadeln und schmilzt bei 242—243°. Sein Molekulargewicht M = 417 läßt darauf schließen, daß zwei Moleküle des Bromids zusammengetreten sein müssen, und zwar haben die Analysen gezeigt, daß eine Verbindung von folgender Konstitution

$$\begin{array}{ccccccccc} C_6H_4Br & - & C & - & CH & = & CH & - & C - C_6H_4Br \\ & & \| & & & & & & \| \\ & & N & - & O & - & & & N \end{array}$$

in Betracht kommt. Durch den Wasseraustritt aus den beiden Oximgruppen ist die schwach saure Natur des umgesetzten Bromides verschwunden und erklärt so die Unlöslichkeit des Produktes in Lauge.

Ein weiteres Reaktionsprodukt war eine gelbe amorphe Substanz. In Äther gelöst wird sie als gelbes, zähes Öl wieder gewonnen. Da alle Versuche, kristallisierte Verbindungen aus ihr zu gewinnen, erfolglos blieben und

auch eine Reinigung durch Destillation nicht möglich war, so sah ich mich gezwungen, das goldgelbe, amorphe Produkt, wie es nach dem Trocknen des Öles im Vakuum und anschließenden Pulverisieren der jetzt spröden Masse erhalten wurde, der Analyse zu unterwerfen. Nach ihrem Ergebnis scheint es sich hier um den Äther des p-Brombenzoylkarbinoloxims

$$C_6H_4Br\text{-}C(=NOH)-CH_2-O-CH-C(=NOH)-C_6H_4Br$$

zu handeln. Ob dies tatsächlich der Fall ist, kann nicht sicher behauptet werden. Die Verbindung ist schwach sauer; Wasser hydrolysiert die alkoholisch alkalische Lösung und der amorphe Körper fällt in Flocken wieder aus.

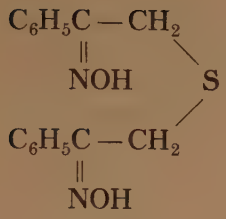
Schließlich erhielt ich noch ein drittes Produkt in schönen farblosen Nadeln. Wie die Analyse ergibt, liegt hier das Oxim des Parabrombenzoylcarbinols

$$C_6H_4BrC(=NOH)-CH_2OH$$

vor. Die Anwesenheit der Oximgruppe bewirkt die leichte Löslichkeit in Lauge. Das nicht substituierte Oxim des Benzoylcarbinols wurde von Meyer, Naegeli[12]) dargestellt. Es zeigt große Ähnlichkeit in seinen Eigenschaften mit dem hier beschriebenen Produkt, so in seiner Löslichkeit in Wasser, Äther und Alkohol und rotiert ebenfalls ähnlich wie Campher auf Wasser.

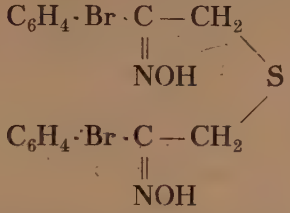
Ich habe nun weiterhin die Einwirkung des Bromacetophenonoxims gegenüber Natriumsulfid und Kaliumhydrosulfid untersucht. Während Bromacetophenon mit Na_2S nur langsam in Reaktion tritt, ja sogar zur Vervollständigung der Umsetzung Wärmezufuhr nötig ist, verläuft die Einwirkung des Oxims augenblicklich und unter Wärmeentwicklung; also auch hier wieder die gesteigerte Reaktionsfähigkeit. Das angefallene Produkt erwies sich als Diphenacyloximsulfid:

12) B. 16, 1623.



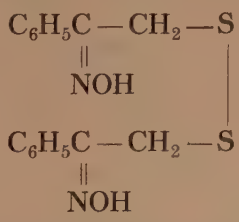
Es ist identisch mit dem von Tafel und Mauritz[13]) durch Oximierung des Phenacylsulfids dargestellten Körper.

Auf die gleiche Weise ließ sich das Parabromphenacyloximsulfid:



gewinnen aus dem entsprechenden p-Bromphenacylbromidoxim. Die beiden Sulfide sind von ziemlich saurer Natur, sie lösen sich leicht in verdünnten Laugen.

Ebenso energisch wie das Natriumsulfid wird das Kaliumhydrosulfid von dem Bromid angegriffen. Schon nach wenigen Minuten ist die Einwirkung beendet. Es ließen sich zwei Körper isolieren, ein zwischen 124—127° schmelzendes Produkt und ein weiteres vom Schmelzpunkt 150,5°. Das Molekulargewicht des letzteren läßt erkennen, daß hier das Disulfid:



vorliegt. Das in Lauge leicht lösliche Produkt zeigt keinerlei Veränderung nach längerem Liegen an der Luft, während die aus der gleichen Reaktionslösung gewonnene

13) B. 23, 3475.

niederschmelzende Verbindung schon nach einem Tag die Einwirkung des Luftsauerstoffes erkennen ließ. Diese Empfindlichkeit läßt darauf schließen, daß wir es hier mit dem Merkaptan zu tun haben, das ja zunächst zu erwarten ist:

$$\begin{array}{l} C_6H_5C-CH_2Br + KSH = C_6H_5C-CH_2SH + KBr \\ \quad\| \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \quad NOH \qquad\qquad\qquad\qquad NOH \end{array}$$

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab M = 336, d. h., das Molekulargewicht des Disulfides. Doch ist dies leicht erklärlich bei der Leichtigkeit, mit der sich das Merkaptan oxydiert. Es geht schon, bevor die Bestimmung zu Ende geführt ist, in das Disulfid über. Der Beweis aber, daß in Wirklichkeit hier das Phenacyloximhydrosulfid in Betracht zu ziehen ist, wird durch seine Oxydation mit Eisenchlorid erbracht. Das fragliche Merkaptan geht glatt in das höher schmelzende Disulfid über. Ein Versuch, das Disulfid zum Merkaptan durch Traubenzucker und Kaliumhydroxyd wieder in das Hydrosulfid überzuführen, hatte keinen Erfolg. Aus dem anfallenden, dunkelbraunen öligen Produkt war kein einheitlicher Körper zu erhalten.

Es hat sich offensichtlich gezeigt, wie außerordentlich rasch die Oxydation des Hydrosulfides eintritt. Dies ist der Grund warum trotz raschen Arbeitens nur 0,7 g Merkaptan gegenüber 2,1 g Disulfid erhalten werden konnten.

Bei der Einwirkung von p-Bromphenacyloximbromid auf Kaliumhydrosulfid habe ich ebenfalls zwei Substanzen erhalten, die bei 174—176° bezw. 189,5° schmelzen. Doch liegt hier kein Hydrosulfid vor. Eisenchlorid verändert keines der beiden Produkte. Da aber die Analysen der zwei Verbindungen übereinstimmen und ein Mischschmelzpunkt zwischen den Schmelzpunkten der zwei Produkte liegt, so ist es sicher, daß stereoisomere Formen der beiden Disulfide:

$$\begin{array}{l} C_6H_4Br-C-CH_2-S \\ \qquad\quad \| \qquad\quad | \\ \qquad NOH \qquad\quad | \\ C_6H_4Br-C-CH_2-S \\ \qquad\quad \| \\ \qquad NOH \end{array}$$

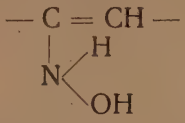
vorliegen.

Busch und Engelhardt (Diss. Erlangen 1929) haben festgestellt, daß bei der katalytischen Reduktion zwei Moleküle Benzylchlorid sich zu Dibenzyl zusammenlagern. Es war nun von Interesse, ob dies auch bei der Reduktion des Phenacylbromidoxims der Fall sei. Ich habe deshalb das Bromid zunächst mit Zinkstaub und Eisessig und dann mit Palladium und Wasserstoff reduziert. Dabei war festzustellen, daß weder auf die eine noch die andere Art der Reduktion Diphenacyloxim oder dessen weitere Reduktionsstufen entstanden sind. Die Endprodukte sind hier in beiden Fällen Phenacyloxim oder bei noch länger andauernder Reduktion α-Phenyläthylamin. Das außerdem noch auftretende Acetophenon dürfte auf die hydrolysierende Wirkung des abgespaltenen Bromwasserstoffes auf das Phenacyloxim zurückzuführen sein. —

Aus dem eingangs dargelegten Grunde habe ich alle im vorausgehenden beschriebenen Oximinoverbindungen auf ihr Verhalten gegen Eisenchlorid geprüft, nachdem Raikowa angegeben hat, daß die Pseudoxime mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung geben, dann Busch und Kämmerer den Beweis erbracht hatten, daß diese Eisenchloridreaktion tatsächlich den Pseudoximen zukommt. Ich bin dabei zu folgendem Ergebnis gekommen:

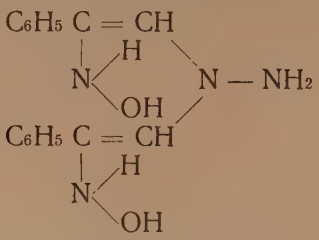
	+ $FeCl_3$
Diphenacyloxim-anilin	—
as-Phenyl-phenacyloxim-hydrazin	—
Benzal-phenyl-phenacyloxim-hydrazin	—
as-Dioximido-diphenacyl-hydrazin Schmp. 132°	+
as- „ „ Schmp. 155,5°	—
Benzal-dioximino-diphenacyl-hydrazin	—
Phenyl-phenacyloxim-nitrosamin	—
Tetra-oximino-tetraphenacyl-tetrazen	—
Diphenacyldioxim	—
Diphenacyl-dioxim-semicarbazid	+
Diphenacyl-dioxim-thiosemicarbazid	+
Phenacyloximsulfid	—
p-Brom-phenacyloximsulfid	—
Diphenacyloxim-disulfid	—
p-Brom-diphenacyloxim-disulfid	—
p-Brom-phenacyloximcarbinol	—

Wie diese Tabelle zeigt, kann die Behauptung von T. Raikowa nicht richtig sein. Nach ihren Darlegungen müßten alle Oxime, die wenigstens eine von den drei Gruppen — Methyl-Methylen oder Amino — unmittelbar an das C-Atom der Oximgruppe gebunden enthalten, eine Ausnahme von der Hantzsch-Wernerschen Theorie machen und nur als Pseudoxime

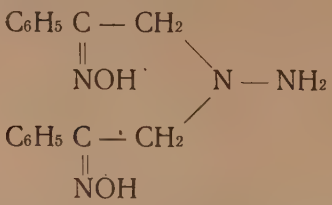


existieren. Dies käme also bei allen eben angeführten Verbindungen in Frage. Die Untersuchung aber hat ergeben, daß nur bei drei Körpern die Umlagerung eingetreten ist.

Besonders bemerkenswert ist, daß bei den in zwei Isomeren auftretenden Diphenacyloximhydrazinen nach ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid nicht Stereoisomerie, sondern Desmotropie vorliegt und zwar erscheint das niedriger schmelzende Isomere als Pseudoxim:

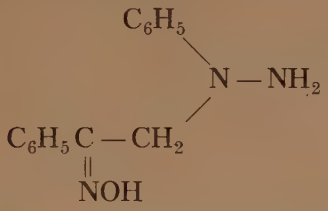


das höher schmelzende als ein wirkliches Oxim:



Ein Überblick über die Tabelle sagt uns, daß bei der Umlagerung der Oxime in die Pseudoximgruppe der Basizität des Restes, der an die Methylengruppe gebunden ist, eine besondere Rolle zukommt. Bei den drei Fällen, die eine positive Eisenchloridreaktion ergaben, treffen wir

die stark basische Hydrazingruppe an. Wie fein sich der Unterschied der Substituenten bemerkbar macht, zeigt das as-Phenylphenacyloximhydrazin:



bei dem die Basizität des Hydrazinrestes durch den Eintritt der Phenyl-Gruppe schon soweit heruntergesetzt ist, daß die Oximform = NOH bestehen bleibt.

Praktischer Teil.

Das zu den Reaktionen verwendete Syn-phenyl-brommethyl-ketoxim C_6H_5-C-(:NOH)-CH_2-Br wurde nach Korten-Scholl[1]) (B. 34, 1907) hergestellt.

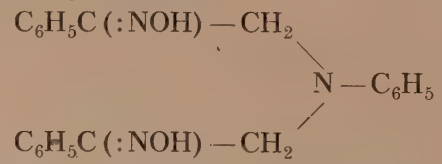
Mit Ammoniak entsteht Trioxyimido-triphenacylamin, dargestellt von Korten-Scholl[1]), weiße silberglänzende Blättchen, Schmp. 222°.

Phenyl-brommethyl-ketoxim + Anilin.

2,5 g (1 Moll Oxim) wurden zusammen mit 2,2 g (2 Mol) Anilin in Alkohol gelöst, etwa einen halben Tag stehen lassen. Es schieden sich nach einiger Zeit Kristalle aus, die sich als bromwasserstoffsaures Anilin erwiesen. Die klare alkoholische Lösung versetzte ich mit Wasser bis zur Trübung. Nach einigen Stunden wurde der abgeschiedene Körper abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Die Verbindung zeigte sich nach zweimaligem Umkristallisieren als schöne, weiße Blättchen, die den Schmp. 177° unter Zersetzung hatten und kein Halogen enthielten.

Ausbeute 35% der Theorie.

Nach der Analyse sind zwei Phenacyloximreste an die NH_2-Gruppe des Anilins getreten unter Bildung des Dioximino-diphenacyl-anilins:



gef. 11,98% N; ber. 11,69% N.

Da der Stickstoffgehalt des einfach substituierten Anilins (ber. 12,39% N), dessen Entstehung ja auch möglich

1) B. 34, 1907.

gewesen wäre, ziemlich nahe an den des Dioxims herankommt, wurde zur Sicherheit noch eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast gemacht, die M = 353 ergab; ber. M.G. 359.

Der Körper gibt, in Äther gelöst, mit alkoholischer Salzsäure nach längerem Stehen das entsprechende Salz. In verdünnten Alkalien löst er sich leicht und fällt mit Essigsäure wieder aus.

Da bei der Reaktion, wie sich oben gezeigt hat, auf ein Anilin zwei Mol. Ketoxime verbraucht werden, nahm ich bei neuer Darstellung des Körpers auf zwei Mole Ketoxim drei Mole Anilin.

Die Ausbeute betrug jetzt 53% der Theorie.

Syn-phenyl-brommethyl-ketoxim + Phenylhydrazin.

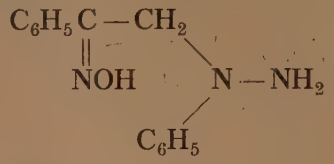
2g (2 Mol) Phenylhydrazin und 2g (1 Mol) des Ketoxims ließ ich in alkoholischer Lösung in der Kälte aufeinander einwirken. Nach mehrstündigem Stehen hatten sich derbe Kristallnadeln abgeschieden. Sie wurden abgesaugt und erwiesen sich als bromwasserstoffsaures Phenylhydrazin. Die von den Kristallen getrennte Lösung wurde mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Nach eintägigem Stehen hatten sich aus der roten Lösung Kristalle abgeschieden. Sie wurden aus Alkohol mehrmals umkristallisiert. Derbe, viereckige, gelbliche Tafeln, Schmp. 133°. Die Verbindung war nicht ganz weiß aus Alkohol zu erhalten. Dagegen zeigten sich die Kristalle, aus Benzol umkristallisiert, das erste Mal schon als völlig weiße, zu Büscheln angeordnete schmale Blättchen, deren Enden spitz zulaufen. Schmp. 133—134°.

Die Substanz ist löslich in Äther, schwerer in Alkohol und Benzol, in Petroläther unlöslich. Sie löst sich in verdünnten Laugen, desgleichen in verdünnten Mineralsäuren, aus denen sie auf Zusatz von Ammoniak wieder zur Ausfällung kommt. Auch mit Essigsäure tritt Salzbildung ein.

Halogen enthält sie nicht.

Die Ausbeute betrug roh 50% der Theorie.

Die Analyse ergab einen Stickstoffgehalt von 17,69%, berechnet 17,42% N.



Der gleiche Versuch in Äther.

Die gleichen Mengen wie im obigen Versuch, also 2 g Oxim und 2 g Phenylhydrazin wurden diesmal in Äther ebenfalls ohne Erwärmung aufeinander einwirken lassen. Nach eintägigem Stehen hatte sich aus der Lösung eine Menge einer weißen, kristallinischen Verbindung abgeschieden, bromwasserstoffsaures Phenylhydrazin. Die von ihm befreite Ätherlösung wurde völlig eingedampft, der ölige Rückstand mit Alkohol aufgenommen und Wasser bis zur Trübung zugesetzt. Nach 1—2 Stunden hatte sich eine dicke Kristallmasse abgeschieden. Sie zeigte nach mehrmaligem Umkristallisieren den konstanten Schmp. 133,5°. Die Ausbeute betrug 1,9 g Rohprodukt, also 84% der Theorie. Der Körper zeigt die gleichen Eigenschaften wie der aus Alkohol gewonnene.

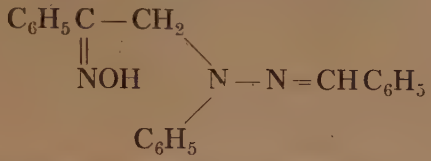
Die Versuchsbedingungen für seine Darstellung sind also in Äther günstiger als in Alkohol, da in ersterem nicht die Verharzungen eintreten wie in Alkohol. Dies macht sich in der Ausbeute sehr bemerkbar.

Benzal-Oximino-phenacyl-phenylhydrazon.

0,5 g (1 Mol) der Phenylhydrazinverbindung brachte ich mit 0,22 g (1 Mol) Benzaldehyd in Alkohol zusammen. Nach kurzem Erhitzen wurde mit wenig Wasser versetzt und stehen lassen. Die nach einiger Zeit abgeschiedenen Kristalle, schwach gelbe Nadeln, zeigten, rein, den Schmp. 156°. Die Ausbeute betrug 0,65 g = 95% der Theorie. Der Körper löst sich in Lauge (in Alkohol gelöst, H_2O bis zur Trübung, dann 1 Tropfen konz. Lauge).

Um sicher zu gehen, daß sich nicht etwa Benzalphenylhydrazon, dessen Schmelzpunkt ähnlich, d. h. bei 157° liegt, gebildet hat, wurde ein Mischschmelzpunkt aus

diesem und dem gefundenen Körper gemacht. Er lag bei 134—135°, also eine erhebliche Depression.

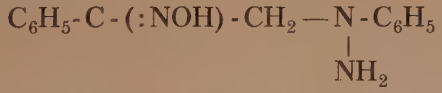


Die Analyse ergab einen Stickstoffgehalt von 12,91%, berechnet 12,7% N.

Verhalten gegen salpetrige Säure.

0,5 g (1 Mol) der eben beschriebenen Benzalverbindung wurden in Wasser suspendiert und dazu 0,6 g (ungef. 4 Mol) konz. Salzsäure gegeben. In diese Suspension ließ ich dann unter Eiskühlung 0,3 g (2½ Mol) $NaNO_2$, in Wasser gelöst, eintropfen. Nach 30 Minuten wurde abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Schwach gelbe Nadeln, Schmp. 156°, also Ausgangsmaterial. Salpetrige Säure greift das Hydrazon nicht an.

Die mit Benzaldehyd so glatt verlaufene Reaktion weist darauf hin, daß das Ketoxim am α-Stickstoff des Phenylhydrazins angegriffen hat und also, wie schon erwähnt die Verbindung



asymmetrisches Oximinophenacyl-phenyl-hydrazin entstanden ist. Dies sollen auch die nächsten beiden Versuche noch klarlegen.

Oximinophenacyl-phenyl-hydrazin + salpetrige Säure.

1,5 g (1 Mol) Oximinophenacyl-phenyl-hydrazin wurden mit 1,9 ccm HCl und Wasser in Lösung gebracht. 1 g (2 Mol) 80%iges Natriumnitrit löste ich ebenfalls in Wasser und ließ diese Lösung langsam in die oben hergestellte Flüssigkeit bei 0 Grad eintropfen. Es schied sich ein weißer Körper ab, der aber sofort gelb bis hellbraun wurde und harzig zu sein schien. Während dieses Überganges war eine Gasentwicklung zu beobachten. Nachdem alles Natriumnitrit verbraucht war, hatte sich das

Reaktionsprodukt zu einem zähflüssigem Klumpen zusammengeballt. Schon nach kurzer Zeit wurde der abgeschiedene Körper fest und war leicht von der Lösung zu trennen. Er wurde auf einem Tonteller zerdrückt und getrocknet. Ausbeute 1,1 g (Theorie 1,6 g) also 68%. Die Verbindung wurde aus Alkohol umkristallisiert. Feine weiße, verfilzte Nadeln Schmp. 148°.

Unlöslich in verdünnten Mineralsäuren, löslich in verdünnter Lauge.

Löslich in Äther, Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Der positive Ausfall der Liebermann'schen Reaktion zeigte eine NO-Gruppe an.

Es hatte sich folgende Verbindung gebildet:

$$C_6H_5\text{-}C\text{-}(:NOH)\text{-}CH_2\text{—}NC_6H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad NO$$

Die Analyse ergab einen Stickstoffgehalt von 16,74%, berechnet 16,47%.

Reduktion des Nitrosamins.

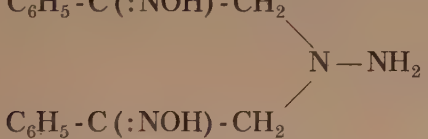
0,5 g des Nitrosamins wurden in Alkohol und 1,2 g 50%iger Essigsäure gelöst. Diese Lösung ließ ich allmählich in 2 g Alkohol, worin 1,5 g Zinkstaub suspendiert waren, eintropfen. Die Temperatur wurde zwischen 15 und 20° gehalten. Nach ungefähr ½ Stunde war die Lösung zugegeben, das Reaktionsgemisch wurde noch weitere 30 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt und dann der Zinkstaub abgesaugt. Das Filtrat wurde vorsichtig auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Den gelben Rückstand zog ich mit absolutem Äther aus und trocknete die ätherische Lösung mit Natriumsulfat. Nach Entfernung des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl, das über Nacht derbe Kristalle abschied. Auf Ton von dem noch anhaftenden Öl befreit, wurden sie aus Alkohol umkristallisiert. Schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 131° (nach einmaligem Umkristallisieren). Ein Mischschmelzpunkt mit Oximinophenacyl-phenyl-hydrazin ergab keine Depression. Es war also durch die Reduktion des Nitrosamins das ursprüngliche Hydrazin entstanden.

Phenyl-brommethyl-ketoxim + Hydrazinhydrat.

5 g (2 Mol) Oxim wurden in Methylalkohol gelöst. Zu der eisgekühlten Lösung gab ich 3,5 g (3 Mol) Hydrazinhydrat in wenig Methylalkohol tropfenweise zu. Nach kurzer Zeit schon schied sich bromwasserstoffsaures Hydrazin kristallinisch ab. Nach einstündigem Stehen wurde der Kristallbrei abgesaugt und zu dem Filtrat Wasser zugegeben, bis keine Abscheidung mehr zu erkennen war. Das Reaktionsprodukt fiel zum größten Teil als zäher, gelblichweiser Klumpen aus, der übrige Teil kam nach mehrstündigem Stehen allmählich als weiße, silberglänzende Blättchen aus der trüben Flüssigkeit. Das gesamte Produkt wurde aus Alkohol umkristallisiert. Weiße, warzenförmige Drusen. Schmelzpunkt des reinen Körpers 132°.

Analyse 18,8% N, berechnet 18,79% N.

Es haben demnach 2 Mol Oxim mit dem Hydrazin reagiert und es ist folgende Verbindung entstanden:



mit einem Stickstoffgehalt von 18,79%.

Der Körper ist schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, leichter in Alkohol. Er löst sich leicht in verdünnter Lauge und in verdünnten Mineralsäuren.

Die Ausbeute war bei der obigen Darstellung nicht befriedigend, 1 g Rohausbeute (Theorie 3,5 g also 28%). Bedeutend besser war das Resultat nach folgender Methode:

10 g Bromid löste ich in 50 ccm Äthylalkohol und brachte es in eine Kältemischung. In diese Lösung ließ ich 7 g Hydrazinhydrat + 10 ccm Alkohol langsam unter stetem Umschütteln eintropfen. Das bromwasserstoffsaure Hydrazin schied sich zunächst ölig ab. Nach kurzer Zeit erstarrte das an der Gefäßwandung hängende Öl zu einer feinen Kristallmasse, von der ich, sowie alles Hydrazin eingetragen war, absaugte. Das Filtrat läßt man unter raschem Umrühren in 300 ccm eisgekühltes Wasser einfließen. Nach einer Stunde filtrierte ich das

größtenteils kristallinische, weiße Reaktionsprodukt ab und kristallisierte aus Alkohol um, wobei ein übermäßiges Erhitzen vermieden wurde. Die Ausbeute betrug jetzt roh 5 g, das sind 72% der Theorie.

Leider treten beim Umkristallisieren immer erhebliche Verluste ein. — Körper 132° gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung intensive Rotfärbung.

Isomeres des eben beschriebenen Körpers.

Aus der Mutterlauge des Körpers vom Schmelzpunkt 132° wurde mit Wasser eine Verbindung herausgedrückt, die bei 155,5° unter Zersetzung schmolz. Die Analyse ergab einen Gehalt an C 64,35%, an H 6,4%; also ebenfalls das Diphenacyloximhydrazin (berechnet 64,42% C, 6,04% H). Es kristallisiert in derben, weißen Nadeln.

Der Mischschmelzpunkt beider Verbindungen lag bei 134—136°.

Der Körper 132° geht bei zweistündigem Kochen in Alkohol in den Körper vom Schmp. 155,5° über. — Dieser gibt mit Eisenchlorid nur schwache Rotfärbung, die aber bald verschwindet.

Dioxim des Diphenacylhydrazins (132°) + Benzaldheyd.

0,2 g des Körpers und 0,1 g Benzaldehyd löste ich in Methylalkohol und schüttelte fest durch. Nach 1—2 Minuten begann sich ein dicker, weißer Niederschlag abzuscheiden. Nach einer halben Stunde wurde abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Weiße Nadeln. Schmp. 146°, unter Gelbfärbung und schwacher Gasentwicklung. Analyse 14,62% N. Berechnet 14,50% N (Benzaldiphenacyloximhydrazon). Löslich in verdünnter Lauge.

Dioxim des Diphenacylhydrazin (155,5°) + Benzaldehyd.

Unter den gleichen Bedingungen wie im vorigen Versuch wurde die Benzaldehydverbindung des bei 155,5° schmelzenden Körpers hergestellt. Auch sie schmilzt bei 146° (weiße Nadeln).

Die Mikroanalyse ergab 14,47% N (ber. 14,5% N).

Oxydation des Diphenacyloximhydrazins (155,5°).

0,5 g Hydrazin wurden in Alkohol gelöst und gelbes Quecksilberoxyd in kleinen Portionen zugegeben. Schon bei schwachem Erwärmen trat eine deutliche Stickstoffentwicklung ein und das HgO färbte sich dunkel. Es wurde solange HgO zugegeben bis keine Gasentwicklung mehr zu bemerken war. Das HgO saugte ich ab und versetzte die alkoholische Lösung mit Wasser. Der abgeschiedene hellgelbe Körper wurde abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Weiße Nädelchen. Schmp. 203° unter schwacher Gasentwicklung. Löslich in verdünnter Lauge. Analyse 10,68% N, berechnet 10,44% N. Diphenacyloxim:

$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} \cdot C_6H_5$$

Oxydation des Diphenacyloximhydrazins (155,5°) mit $FeCl_3$ unter Eiskühlung.

0,7 g Diphenacyloximhydrazin schüttelte ich unter Eiskühlung mit einer verdünnten Lösung von frisch bereitetem Eisenchlorid. Die anfänglich gelbe Lösung nahm bald eine rote Tönung an. Nach ungefähr 1½—2 Stunden wurde abgesaugt. Das schmutzigbraune Reaktionsprodukt kristallisierte ich aus Alkohol um. Ausbeute 0,1 g (nach einmaligem Umkristallisieren). Schwerlöslich in $CHCl_3$ und Benzol.

Der Körper, weiße, silberglänzende Blättchen schmilzt bei 161—162° unter Zersetzung. Er ist leicht löslich in verdünnter NaOH. Analyse: 19,07% N, berechnet 18,91% N.

Tetra-oximino-tetra-phenacyl-tetrazen.

$$\begin{array}{ll} C_6H_5C \cdot (=NOH) \cdot CH_2 & \qquad CH_2C \cdot (=NOH) \cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad \diagdown \qquad\qquad \diagup & \\ \qquad\qquad N—N=N—N & \\ \qquad\qquad \diagup \qquad\qquad \diagdown & \\ C_6H_5C \cdot (=NOH) \cdot CH_2 & \qquad CH_2C \cdot (=NOH) \cdot C_6H_5 \end{array}$$

Mit Benzaldehyd tritt keine Kondensation ein.

Diphenacyloximhydrazin + Schwefelsäure.

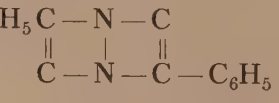
1 g Oxim (155,5°) wurde fein pulverisiert und in 100 ccm 10%iger Schwefelsäure digeriert. Der Körper ging sofort

fast völlig in Lösung. Nach kurzer Zeit aber fiel wieder ein dicker feinkristallinischer, weißer Niederschlag aus, der sich als das schwer lösliche schwefelsaure Salz erwies. Der in der Schwefelsäure vorhandene Kristallbrei wurde nun auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Temperatur von 55° nicht überschritten wurde. Zunächst begann das Salz in Lösung zu gehen, wobei diese eine gelbliche Tönung annahm und Geruch nach Acetophenon auftrat. Das Salz war noch nicht ganz gelöst, als sich schon ein anderer Körper in gelben, amorphen Flocken abschied. Nach vierstündigem Erwärmen bei der angegebenen Temperatur ließ ich abkühlen. Der abgeschiedene Körper hatte sich zu einem braunroten, weichen Klumpen zusammengeballt. Er wurde abfiltriert und mit Alkohol ausgezogen. Rückstand: weiße Nadeln (0,1 g) des schwer löslichen schwefelsauren Salzes vom Ausgangsmaterial. Es wurde in Wasser suspendiert, mit NH_3 die Base freigemacht und aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 155,5° (unveränderte Base).

Aus dem Waschalkohol des schwefelsauren Salzes, der eine rotbraune Färbung aufwies, kristallisierte nach Zusatz von wenig verd. Ammoniak eine geringe Menge einer Verbindung in gelben, glänzenden Blättchen aus vom Schmp. 143,5°. Die Analyse ergab 7,72% N. Die Ausbeute war leider so gering, daß eine weitere Untersuchung nicht möglich war.

Das Filtrat des anfänglichen Reaktionsproduktes wurde mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Es trat zunächst eine weiße Trübung auf, die aber bald in gelbrot überging. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich ein orangegelber Niederschlag abgesetzt, während die Lösung selbst klar geworden war. Der abfiltrierte Körper 0,25 g wurde aus Alkohol umkristallisiert. Hellgelbe Blättchen. Schmp. 195° unzers. Unlöslich in Lauge. Mit Benzaldehyd keine Kondensation.

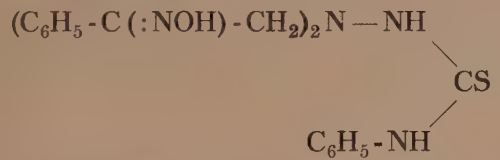
Anal. 12,18% N, ber. 12,17% N.



Ein Mischschmelzpunkt mit dem aus Bromacetophenon und alkohol. Ammoniak dargestellten 2,5-Diphenylpyrazin ergab keine Depression.

Diphenacyloximhydrazin + Phenylsenföl.

Molekulare Mengen, also 0,25 g Senföl und 0,5 g Hydrazin wurden in Alkohol zusammengegeben. In der Kälte trat keine Reaktion ein. Nach kurzem Erwärmen aber schied sich ein feinkristallinischer Niederschlag ab. Er war in fast allen Lösungsmitteln, wie in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. In Pyridin löste er sich in der Hitze. Der Körper wurde in wenig Pyridin gelöst, abfiltriert und durch Alkohol wieder zur Abscheidung gebracht. Er ließ sich so als weiße Prismen rein erhalten. Schmp. 216° unter heftigem Aufschäumen nach vorhergegangener Braunfärbung. Die Ausbeute betrug roh 0,5 g, also 69% der Theorie. Leicht löslich in verdünnter Lauge fällt unverändert mit Essigsäure wieder aus. Löslich in verd. Mineralsäuren. Die Analyse ergab 16,14% N, berechnet 16,16% N.



1,1-Dioximido-diphenacyl-4-phenyl-Thiosemicarbazid.

Phenyl-brommethyl-ketoxim + Semicarbazid.

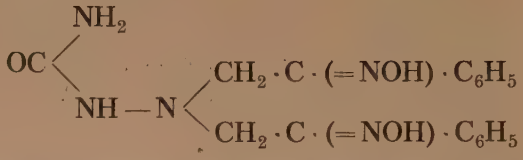
3 g (2 Mol) des Bromids nahm ich in Methylalkohol auf und gab dazu unter Eiskühlung langsam die vereinigten wässerigen Lösungen von 2,3 g (3 Mol) salzs. Semicarbazid und 1,1 g KOH. Sobald der Geruch des Bromids verschwunden war destillierte ich den größten Teil des Methylalkohols ab. In dem Rückstand hatte sich unter dem zurückgebliebenen Wasser ein zähes, hellgelbes Öl auf dem Boden des Gefäßes festgesetzt. Das Wasser wurde abgegossen, noch 2 mal mit dest. Wasser nachgespült und das so von evtl. zurückgebliebenen bromwasserstoffsaurem Semicarbazid befreite Öl in wenig Alkohol aufgenommen. Den Alkohol ließ ich im schräg

gestellten Kölbchen langsam verdunsten. Nach 1—2 Tagen hatte sich das gebildete Reaktionsprodukt als weiße Kruste an der Gefäßwandung festgesetzt.

Die Substanz war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, in Pyridin dagegen leicht löslich. Sie wurde in möglichst wenig Pyridin gelöst und mit Alkohol und wenig Wasser wieder zur Ausscheidung gebracht. Weiße, kurze, derbe Prismen. Schmp. 225° unter Aufschäumen und Zersetzung. Die Ausbeute betrug roh 1,5 g (62% der Theorie).

Die Analyse ergab 20,48% N (berechnet 20,52% N).

Es haben also 2 Mol Bromid auf das Semicarbazid eingewirkt.



Der Körper löst sich in verdünnter Lauge. Mit Schwefelsäure und Salzsäure bildet er in Wasser schwerlösliche Salze.

Wird die Verbindung bis zu ihrem Schmelzpunkt erhitzt, so tritt heftiges Aufschäumen ein und starker Isonitrilgeruch tritt auf, also tiefgreifende Zersetzung.

4-Bromphenyl-brommethyl-ketoxim + K_2CO_3.

5 g des Bromids habe ich in 30 ccm Methylalkohol gelöst und dazu 4 g K_2CO_3 in 5 ccm Wasser und ebensoviel Methylalkohol tropfenweise unter Eiskühlung und unter andauerndem Rühren gegeben. Es fiel zunächst ein weißer, käsiger Niederschlag aus. Nach kurzer Zeit nahm das Reaktionsgemisch eine gelbrote Färbung an. Der Geruch des Bromids war verschwunden. Nach einstündigem Schütteln wurde abgesaugt und das Reaktionsprodukt wie folgt weiterbehandelt.

I. Der Filterrückstand wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. 1,2 g eines gelben amorphen Körpers. Mit Äther übergossen löste sich der größte Teil. Ungelöst blieben 0,15 g eines staubfeinen Pulvers. Der in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlösliche

Körper wurde in Dioxan umkristallisiert. Hellgelbe Nädelchen. Schmp. 242—243°. Nicht löslich in Lauge.

Anal. 7,18% N; 47,21% C; 2,60% H. M.G. 417.

$$C_6H_4Br-C(=N-O-N)-CH=CH-C(=N-O-N)-C_6H_4Br$$

Berechnet: 6,89% N; 2,46% H; 47,29% C; M.G. 406.

Die Ätherlösung hinterließ nach dem Verdunsten des Äthers ein gelbes zähflüssiges Öl, das weiter unten (IV) noch beschrieben werden soll.

II. Das Filtrat des Reaktionsgemisches ließ ich unter Umrühren in 250 ccm Wasser langsam einfließen. Nach einigen Stunden hatte sich ein gelber amorpher Körper abgesetzt. Abfiltriert und getrocknet wog er 1,5 g. Er löste sich leicht in Äther, aber auch hier blieben 0,05 g des Körpers vom Schmp. 242—243°, der eben beschrieben wurde, ungelöst. Die Ätherlösung hinterließ ebenfalls ein Öl, das dem in I erwähnten an Farbe, Geruch und Zähflüssigkeit gleich war.

III. Das wässrige Filtrat aus II zeigte eine milchige Trübung. Es wurde bis auf 15—20 ccm eingedampft. In der Kälte hatten sich aus dem Rückstand bald neben wenig Öltröpfchen lange, weiße Nadeln ausgeschieden. Ausbeute 0,2 g. Schmp. 89°. Sie sind sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser.

In Lauge lösen sie sich ebenfalls leicht. Aus Alkohol und Wasser lassen sie sich gut umkristallisieren. Die Verbindung rotiert ähnlich wie Campher auf Wasser.

Anal. 6,10% N, ber. 6,08% N. Oxim des p-Brombenzoylkarbinols.

IV. Die aus I und II gewonnenen Öle sind leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. Alle Versuche, kristallinische Produkte zu erhalten, waren vergebens. Beim Versuch das Öl im Vakuum zu destillieren, zersetzte es sich unter heftigen Aufschäumen.

Beim Trocknen des aus Äther erhaltenen Produktes im Vakuum, blähte sich die Masse auf und war nach kurzer Zeit zu einem goldgelben, amorphen Körper erstarrt, der sich leicht pulverisieren ließ.

Das so gewonnene Produkt wurde analysiert und ergab ein N-Gehalt von 6,11% N, berechnet 6,3% N.

$$C_6H_4Br\,C(=NOH)-CH_2-O-CH_2\,C(=NOH)-C_6H_4Br$$

Es ist nicht löslich in wässrigen Laugen. Setzt man dagegen zu der mit Wasser getrübten alkoholischen Lösung zwei Tropfen konz. KOH zu, so verschwindet die Trübung und es tritt eine Rotfärbung der Lösung auf. Auf Zusatz von Wasser aber kommt der Körper wieder zur Ausfällung als gelbe amorphe Flocken. Ob das Produkt tatsächlich der angenommenen Formel entspricht, sollen erste spätere Versuche zeigen.

Oximido-phenacylbromid + Na_2S.

5 g Ketoxim löste ich in Methylalkohol und gab dazu die Lösung von 2 g Na_2S in wenig Wasser. Es trat sofort Erwärmung ein. Es wurde in Leitungswasser gekühlt und 2 Stunden stehen gelassen. Sodann filtrierte ich vom abgeschiedenen NaBr ab. Aus dem klaren Filtrat kristallisierte schon ohne Wasserzusatz ein weißer Körper in derben Nadeln aus. Durch Wasserzusatz bis zur beginnenden Trübung wurde die Ausbeute noch erhöht. Sie betrug roh 2,8 g. Aus Alkohol umkristallisiert weiße Nadeln. Schmp. 151°. Anal. 9,6% N. ber. 9,33% N.

Der Körper wurde schon dargestellt von Tafel und Mauritz (B. 23, 3475) aus Phenacylsulfid.

$$(C_6H_5-C(=NOH)-CH_2)_2S$$

p-Brom-oximido-phenacylbromid + Natriumsulfid.

1,5 g (2 Mol) Oxim wurden in Methylalkohol gelöst und dazu die Lösung von 0,25 g (1 Mol) Na_2S unter Kühlung langsam zugegeben. Nach einstündigem Stehen wurde Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Aus der Lösung schied sich sehr langsam ein weißer, feinkristallinischer Körper ab. Schmp. 181°, bei 130° sintert die Substanz etwas zusammen und es tritt Gelbfärbung ein, die mit steigender Temperatur in braun übergeht.

Analyse: 6,57% S; ber. 6,9% S.
Ausbeute 1 g = 83% d. Theorie.
Der entstandene Körper ist das p-Bromphenacyloximsulfid.
Löslich in verdünnter Lauge.

Oximido-phenacylbromid + KSH.

5 g Ketoxim wurden in Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 3,5 g KSH (2,8 g KOH in Methylalkohol und wenig Wasser gelöst und H_2S bis zur Sättigung eingeleitet) versetzt. Die Reaktion trat sofort bei beträchtlicher Erwärmung ein, weshalb ich mit Leitungswasser kühlte. Nach 10 Minuten wurde das gebildete KBr abgesaugt und die Reaktionsflüssigkeit mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser versetzt. Es schied sich sofort ein Körper in weißen Nadeln ab. Er wurde abgesaugt und getrocknet (0,7 g). In der Kälte aus Methylalkohol und schwefelwasserstoffhaltigem Wasser umkristallisiert zeigten sich schöne, derbe, weiße Nadeln, die bei 124—127° unter Gasentwicklung schmolzen.
Löslich in verdünnter Lauge.
Anal. 8,56% N, berechnet 8,43% N.

$$C_6H_5C(=NOH)-CH_2-S-H$$

Mol. G. gef. 336.

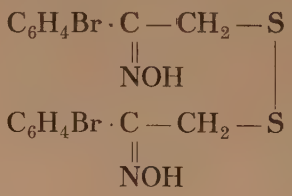
Nach Oxydation mit $FeCl_3$ und einigen Tropfen Salzsäure steigt der Schmelzpunkt auf 150°.
Aus der Reaktionsmutterlauge kristallisierte nach Zusatz von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ganz langsam innerhalb eines Tages ein weißer Körper in zu Sternchen angeordneten Nadeln aus. Er hatte nach einmaligem Umkristallisieren den Schmp. 148—150,5°. Ausbeute roh: 2,1 g.
Löslich in verdünnter Lauge.
Analyse 19,17% S, ber. 19,27% S.
Mol. G. 343,9, ber. 332.

Diphenacyloximdisulfid: $C_6H_5C\cdot(=NOH)\cdot CH_2S$
$C_6H_5C\cdot(=NOH)\cdot CH_2S$

p-Brom-oximido-phenacylbromid + KHS.

3,5 g Oxim wurden in 10 ccm Methylalkohol gelöst und unter Kühlung 1,5 g KSH (dargestellt durch Lösen von 1,2 g KOH in Methylalkohol und Einleiten von H_2S bis zur Sättigung) dazugegeben und verschlossen über Nacht stehen gelassen. Es hatte sich am Boden des Kolbens eine feste, weiße Kristallmasse abgesetzt. Sie wurde abgesaugt und mit H_2S-Wasser das gebildete KBr herausgewaschen. Nun wurde der Körper in möglichst wenig Aceton gelöst und H_2S-Wasser bis zur Trübung zugesetzt. Es schieden sich alsbald weiße feine Nadeln ab, die den Schmp. 174—176° unter Zersetzung zeigten. Die Ausbeute war nach einmaligem Umkristallisieren 1,2 g (44% der Theorie).

Analyse: 5,90% N; ber. 5,71%.



Mol. Gew. 487,5.

Beim Behandeln des Produktes mit $FeCl_3$ und einigen Tropfen Salzsäure wird der Körper nicht verändert.

Aus der Reaktionsmutterlauge fiel auf Zusatz von H_2S-Wasser ebenfalls ein weißer feinkristallinischer Körper aus. Auch er wurde in Aceton gelöst und H_2S-Wasser bis zur Trübung zugesetzt. Feine weiße Nadeln. Schmp. 189,5°. Ausbeute 0,9 g.

Analyse: 5,94% N; 12,81% S; ber. 5,71% N; 13,06% S.

Löslich in verdünnter Lauge. Löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, schwer löslich in Benzol und Chloroform. Leicht löslich in Aceton.

Mit $FeCl_3$ ebenfalls keine Schmelzpunktsänderung.

Mischschmelzpunkt von 174 und 189,5 keine Depression 178—180° (trübe Schmelze).

Reduktion des Phenyl-brommethylketoxims mit Eisessig und Zinkstaub in alkoholischer Lösung.

2 g Bromid löste ich in 20 ccm Alkohol und gab dazu etwa 5 ccm Eisessig. Zu der auf dem Wasserbad erwärmten Lösung wurde Zinkstaub in kleinen Portionen zugegeben. Nach beendigter Reduktion — die Reaktionslösung muß den Geruch des Bromids verloren haben, was ungefähr nach einer Stunde der Fall war — wurde abfiltriert. Ich versetzte mit viel Wasser, gab Salzsäure dazu und schüttelte mit Äther aus. Die getrocknete, ätherische Lösung hinterließ nach dem Verdampfen 0,7 g eines schwach gelben Öles, das in der Kälte alsbald lange Nadeln abschied. Sie lösten sich sehr leicht in Alkohol, schwer in Wasser. Ich ließ zunächst das mit den Kristallen vermengte Öl, soweit es möglich, in ein Reagenzglas abtropfen, löste den Körper in wenig Alkohol und versetzte mit viel Wasser. Im Eisschrank schieden sich bald aus der trüben Lösung schöne weiße Nadeln ab. 0,4 g. Sie enthielten kein Brom mehr, lösten sich in Lauge und zeigten rein den Schmp. 59°.

Es ist die schon bekannte Verbindung $C_6H_5C(=NOH)-CH_3$ Acetophenonoxim. Schmp. 59°.

Das Öl, 0,2 g, das außer diesem Oxim noch in der Ätherlösung enthalten war, wurde zunächst am Geruch, dann durch die Herstellung des Phenylhydrazons als Acetophenon erkannt. Das dargestellte Hydrazon schmolz, wie in der Literatur angegeben, bei 103°.

Die mit Äther ausgeschüttelte saure Reaktionsflüssigkeit wurde nun stark alkalisch gemacht und beenfalls ausgeäthert. Die trockene Ätherlösung hinterließ ein schwach gelbes Öl. 0,4 g. Mit einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure in absolut ätherischer Lösung bildeten sich feine, weiße Nädelchen, die rein den Schmp. 158° zeigten. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Anal. 9,3% N., ber. 9,2% N. α-Phenyläthylamin-Chlorhydrat (in der Literatur Schmp. 158°).

Ein weiterer Versuch bei dem 3 g Bromid mit 20 g Eisessig und 10 g Zinkstaub reduziert wurden ergab: 0,5 g Acetophenon, 0,7 g α-Phenyläthylamin und eine ganz geringe Menge Acetophenonoxim.

Katalytische Reduktion des Phenylbrommethylketoxims mit Wasserstoff und palladiniertem Calciumcarbonat.

In 100 ccm Äthylalkohol habe ich 3 g Bromid gelöst und 3 g 1%iges palladiniertes Calciumcarbonat dazu gegeben. Das ganze wurde auf dem Wasserbad zu gelindem Sieden erhitzt und 2½ h Wasserstoff eingeleitet. Die Produkte sind die gleichen wie bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig, nur sind die Mengenverhältnisse anders.

Es wurden erhalten:

0,9 $C_6H_5 \cdot C(=NOH) - CH_3$

0,2 $C_6H_5 \cdot CO - CH_3$

0,4 $C_6H_5 \cdot CH(NH_2 \cdot CL) - CH_3$

II. Teil.

Über die Einwirkung von Thiosemicarbaziden auf Aldehyde.

Theoretischer Teil.

Semicarbazid und Thiosemicarbazid sowie deren 4-Alkylderivate

$$NH_2 — NH \cdot CO\,(S) \cdot NH \cdot R$$

liefern mit Aldehyden und Ketonen bekanntlich Semicarbazone

$$R'CH = \overset{1}{N} — \overset{2}{NH} — \overset{3}{CO} \cdot (S) \cdot \overset{4}{NH} \cdot R$$

Sobald jedoch ein Alkyl in 1-Stellung tritt, ist eine derartige Kondensation naturgemäß ausgeschlossen. Busch und Ridder[1]) haben aber festgestellt, daß trotzdem 1,4 Diphenyl-thiosemicarbazid sich glatt mit Aldehyden vereinigt und zwar bei Gegenwart von Salzsäure in alkoholischer Lösung. Da auch hier der Prozeß unter Austritt der Elemente des Wassers erfolgt, so wurden die Kondensationsprodukte seiner Zeit als Derivate des Thiobiazolins angesprochen.

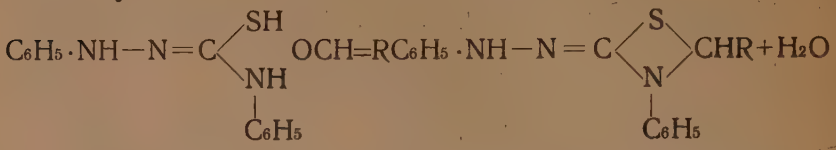
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad N — NH — C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\quad + RCHO = \\ C_6H_5NH — C — SH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \qquad\quad N — N — C_6H_5 \\ \qquad\quad \| \quad\ | \\ C_6H_5NH — C \quad CHR \quad + H_2O \\ \qquad\quad \diagdown S \diagup \end{array}$$

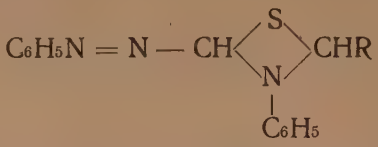
Doch kann die Formel nicht richtig sein, da sie die intensive Färbung der gelben Salze und der gelben bis roten Basen nicht zu erklären vermag. Neuere Untersuchungen im hiesigen Institut haben nun ergeben, daß

1) B. 30, 849.

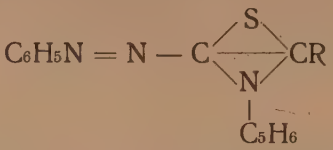
den fraglichen Kondensationsprodukten folgende Konstitutionsformel zukommen muß: Es tritt zunächst Kondensation ein zwischen dem Semicarbazid und dem Aldehyd:



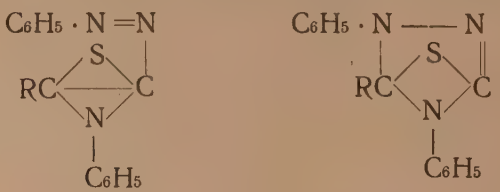
In diesem Produkt wandert nun das Wasserstoffatom des Stickstoffes zum Kohlenstoff, wodurch die chromophore N = N-Gruppe entsteht, die die auftretenden Färbungen erklärt:



Die Verbindung würde unter der Einwirkung verdünnter Säuren noch leicht hydrolytisch gespalten unter Rückbildung des Thiosemicarbazids. Aber es hat sich gezeigt, daß die Reaktion nicht bei dem zuletzt angegebenen Körper stehen bleibt, sondern dieser außerordentlich leicht einer Oxydation anheimfällt. Die beiden Wasserstoffatome des Ringes werden dabei eliminiert und es entstehen Verbindungen folgender Art:

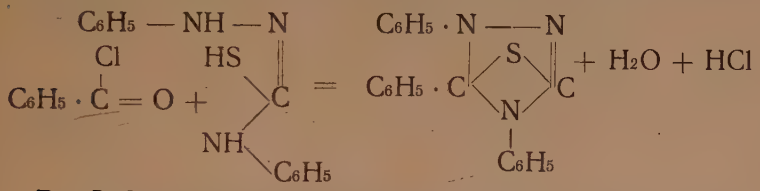


Dieses Thiazdimethin ist nun sehr beständig gegen Säure, doch ist die Spannung in dem Molekül so groß, daß sich der Komplex einen günstigeren Ausgleich der Valenzen sucht und zwar tritt dies durch folgende Umlagerung ein:



die schon bei gewöhnlicher Temperatur und selbst im starren Zustande einsetzt.

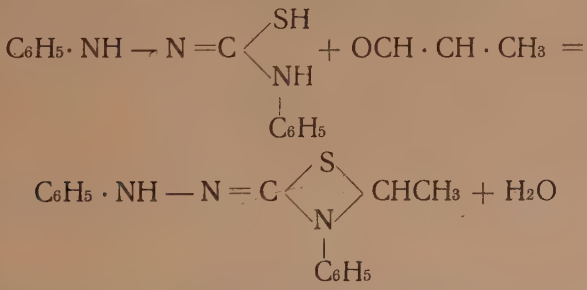
Dieses dreifach substituierte Endothio-triazol ist das am Schluß auftretende hochschmelzende farblose Produkt. Die gleiche Verbindung wurde schon früher auf verschiedenen Wegen dargestellt, so z. B. durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf 1,4 Diphenylthiosemicarbazid:



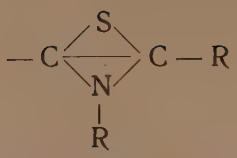
Die Indentität dieses Triazols mit dem Endprodukt aus der Kondensation von Benzaldehyd mit 1,4 Diphenylthiosemicarbazid ist ein Beweis für die oben aufgestellte Konstitutionsformel.

Im Anschluß an diese Untersuchungen habe ich das Verhalten der Kondensationsprodukte einiger Thiosemicarbazide mit Aldehyden in Hinsicht auf die oben angestellten Erörterungen eingehender verfolgt.

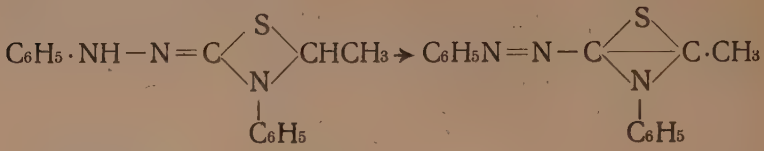
Merkwürdigerweise macht bei dem Kondensationsprodukt aus 1,4 Diphenylthiosemicarbazid und Acetaldehyd die Reaktion schon bei der ersten Stufe halt:



Die Bildung der chromophoren Gruppe durch die Abwanderung des Hydrazinwasserstoffes an das Kohlenstoffatom des Ringes tritt also nicht ein. Das Salz sowohl, wie auch die Base ist nicht gefärbt. Auch die Empfindlichkeit der beiden Verbindungen hinsichtlich der Hydrolyse sagt deutlich, daß hier der beständige Komplex:



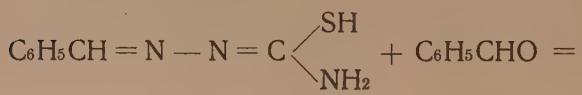
wie er bei der Kondensation von Benzaldehyd mit 1,4 Diphenylthiosemicarbazid entsteht, nicht in Betracht kommen kann. Es scheint demnach, daß bei dem methylierten Thiaz-dimethylenring die Hydrazonform nicht geneigt ist sich in die Azoform:

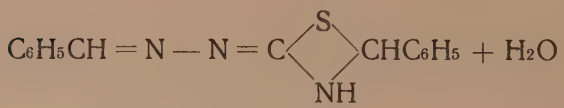


umzustellen.

Anders liegen aber die Verhältnisse bei der Einwirkung von Thiosemicarbazid auf Benzaldehyd. Diese Reaktion wurde bereits von Gustav Obermiller (Diss. Erlangen) studiert. Und zwar hat er sowohl bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf das Thiosemicarbazid, wie auf Benzalthiosemicarbazon das gleiche Salz erhalten, dem wir heute aus den anfangs erwähnten Gründen folgende Formel zuschreiben müssen:

$$NH_2 \cdot NH - C{=}S \cdot NH_2 + C_6H_5CHO =$$
$$C_6H_5 \cdot CH = N - NH \cdot C = S \cdot NH_2 + H_2O$$



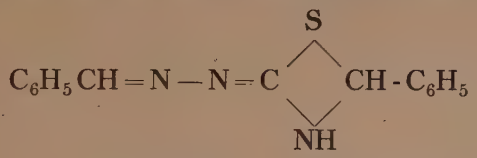


Im übrigen stimmen die Angaben Obermillers bezüglich der Eigenschaften mit meinen Erfahrungen überein.

Ich habe nun aus diesem Salz die Base frei gemacht. Dabei war zu beobachten, daß sie eine sehr empfindliche Verbindung darstellt, die schon beim Erwärmen mit Wasser Benzaldehyd abspaltet. Diese große Labilität steht ganz im Einklang mit den vorher angestellten Erörterungen. Denn dadurch, daß der Benzalrest die beiden

Wasserstoffatome des Hydrazinrestes ersetzt hat, ist kein Wasserstoff mehr da, der im Sinne der eingangs aufgestellten Formulierung an das eine Kohlenstoffatom des Ringes wandern könnte. Somit ist auch eine Oxydation zu der beständigeren Methinverbindung unmöglich.

Die gleichen Erwägungen gelten auch für das Kondensationsprodukt aus 4-Phenylthiosemicarbazid und Benzaldehyd. Hier nimmt ebenfalls die Benzalgruppe in 1-Stellung den Platz der beiden Wasserstoffatome ein:

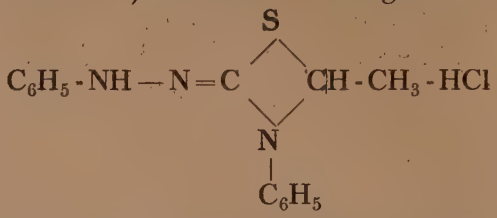


Dadurch ist naturgemäß der oben dargelegte Vorgang der Umlagerung und Oxydation hier ausgeschlossen. Dementsprechend entsteht tatsächlich ein farbloses, nicht oxydables Salz, das außerordentlich leicht der hydrolytischen Spaltung anheimfällt und dessen Base nicht zu erhalten ist.

Praktischer Teil.

Diphenylthiosemicarbazid + Acetaldehyd.

Das von Busch[1]) und Ridder dargestellte Salz



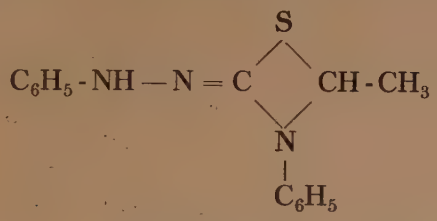
schmilzt bei 147°. Es wird wie folgt hergestellt: 1 g Diphenylthiosemicarbazid wurde mit 15 ccm 4%iger alkoholischer HCl und 12 Tropfen Acetaldehyd zusammengebracht. Die Reaktion setzte unter Selbsterwärmung der Flüssigkeit ein. Die Kondensation wurde durch weiteres gelindes Erwärmen zu Ende geführt, wobei das Semicarbazid bald in Lösung ging. Beim Erkalten kristallisierten Büschel von farblosen Nadeln aus. Zusatz von Äther ergab kaum noch eine weitere Abscheidung. Das so erhaltene Salz schmolz unscharf gegen 145°.

Um die Base daraus herzustellen wurde das Salz mit konz. Ammoniak übergossen, wobei eine zähe, weiße Masse resultierte, die beim Verreiben mit absol. Alkohol wieder Diphenylthiosemicarbazid zurücklieferte.

Mehr Erfolg hatte folgender Versuch. Das Salz wird im Scheidetrichter mit Äther übergossen und dazu konz. Ammoniak gegeben. Die freiwerdende Base geht sofort in den Äther. Dieser wird getrocknet und an der Luft verdunsten lassen. Es bleibt ein halb festes, halb öliges, braunes Produkt zurück. Mit wenig Alkohol übergossen wird die Substanz alsbald kristallinisch, besonders rasch beim Reiben mit einem Glasstab. Der hellbraune Körper

1) B. 30, 849.

löst sich leicht in kaltem Alkohol und wird aus diesem nach Zusatz von Wasser bis zur Trübung rein als hellbraune, feine Nadeln erhalten, Schmp. 112°. Anal. 15,68% N, ber. 15,61% N.



Die Base konnte mit alkohol. HCl wieder in das entsprechende Salz umgewandelt werden.

Thiosemicarbazid + Benzaldehyd.

Das Salz habe ich wie folgt dargestellt.

1. Aus Benzalthiosemicarbazon 164° + Benzaldehyd.
   1 g Benzalthiosemicarbazon in 10 ccm absol. Alkohol + 5 ccm 24% alkohol. HCl gelöst wird mit etwas über 1 Mol Benzaldehyd versetzt. Nach längerem Stehen kristallisiert das Salz aus. (Schmp. 185—186°.)

2. Thiosemicarbazid + Benzaldehyd.
   1 g Thiosemicarbazid wird mit 10 ccm 24% alk. HCl, 15 ccm abs. Alkohol und 2,5 g Benzaldehyd auf dem Wasserbad bis zur Lösung erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich gelbe, derbe Kristalle ab. (Schmp. 185 bis 186°.)

Darstellung der Base.

Bei der Empfindlichkeit des Salzes gegen Wasser habe ich die Darstellung der Base in der Weise versucht, daß ich die feinpulverige Substanz mit alkoholischem Ammoniak übergoß. Dabei ging das Salz in Lösung und Ammonchlorid schied sich ab. Nun wurde Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt, worauf nach einiger Zeit runde weiße Kristallaggregate sich abschieden, die bei 137° unscharf schmolzen. Durch Behandeln mit Alkohol wurde das Produkt wieder als Kristalle vom Schmelz-

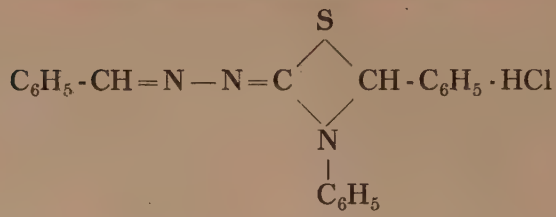
punkt 161° erhaten, die lsich als Benzalthiosemicarbazon erwiesen.

Auch aus wasserfreiem Benzol lieferte das Produkt wieder das Semicarbazon, also war eine Spaltung in Benzalthiosemicarbazon und Benzaldehyd eingetreten.

Dagegen kristallisierten aus der Mutterlauge der Reaktionsflüssigkeit Aggregate aus mikrokristallinen Blättchen, die unscharf über 90° schmolzen und beim Erwärmen mit Wasser Benzaldehyd abspalteten. In diesem Produkt das beim Umkristallisieren aus Benzol wieder in Thiosemicarbazon und Benzaldehyd zerfiel, dürfte nach dem Stickstoffgehalt die gesuchte Base vorliegen.

Analyse: 15,97% N, ber. 15,72% N.

4-Phenylthiosemicarbazid + Benzaldehyd.



Gelbe Kristalle, die bei 140° erweichen und bei 145° schmelzen. Das Salz zerfällt mit Wasser sofort unter Abspaltung von Benzaldehyd.

Übergießt man das Salz mit konz. NH_3 so färbt es sich im ersten Augenblick orangegelb, wird aber bald farblos und das resultierende Produkt ist Benzalphenylthiosemicarbazon 191°. Bringt man es aber mit konz. KOH zusammen, so gibt es ein orangegelbes Pulver, das sich nur sehr schwer mit der gleichen Farbe löst. Diese Lösung lieferte beim Verdunsten zunächst orangefarbene Nädelchen die bei 134° zu einem gelben Öl schmolzen. Die Ausbeute war sehr gering. Aus der Mutterlauge setzte sich aber schon wieder das Benzalthiosemicarbazon 191° ab. Auch ein Versuch mit Chloroform, in dem sich das Produkt leichter löst, führte nicht zum Ziel, da sich die Lösung sehr bald entfärbte und wieder das Thiosemicarbazon 191° entstand.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. M. Busch für die Anregung zu dieser Arbeit und die immer liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 14. Januar 1902 wurde ich, Willi, Manfred Renner, als Sohn des praktischen Arztes Dr. Peter Renner und seiner Ehefrau Dora, geb. Keller in Herschweiler (Rhpf.) geboren. Nach dem Tode meines Vaters kam ich 1908 in Erlangen zur Schule, wo ich 1922 am humanistischen Gymnasium die Reifeprüfung ablegte und mich dem Studium der Chemie zuwandte. Ich habe bis zur Ablegung des 2. Verbandsexamens 1927 die Universität nicht gewechselt und bin seitdem mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt.